

УДК 669.295:621.762

О.М. Івасишин, Д.Г. Саввакін,  
М.В. Матвійчук, О.Г. Моляр

## ВПЛИВ СПОСОБУ ЛЕГУВАННЯ НА МІКРОСТРУКТУРУ І ВЛАСТИВОСТІ СПЛАВУ Ti-5Al-5V-5Mo-3Cr, СИНТЕЗОВАНОГО МЕТОДОМ СУМІШЕЙ ПОРОШКОВИХ КОМПОНЕНТІВ

### Вступ

Високолеговані титанові сплави псевдо-бета класу широко використовуються в авіабудуванні як конструкційні матеріали з найбільш високою серед титанових сплавів питомою міцністю, що визначається як співвідношення міцності і густини. Високий потенціал їх термозміцнення (до 1600 МПа) досягається за рахунок утворення і розпаду метастабільної  $\beta$ -фази на стадіях гартування і старіння, відповідно. Сплав Ti-5Al-5V-5Mo-3Cr (Ti-5553) – типовий представник даного класу, розроблений для потреб сучасного авіабудування [1] і призначений для виготовлення масивних конструкцій, що несуть значні навантаження. Спеціально підібраний комплекс легуючих елементів забезпечує отримання однорідної мікроструктури у виробках, що мають великі перерізи, при їх термообробці.

У статті [2] у зв'язку з необхідністю використання економічно ефективних технологій при виробництві титанових сплавів даний сплав було синтезовано методом холодного пресування і спікання сумішей порошкових компонентів на основі гідрованого титану. В основі методу лежить перетворення гетерогенної суміші порошку титану і легуючих порошків (лігатури або чисті метали) в хімічно гомогенний сплав з густиною, близькою до теоретичної, за рахунок твердофазної дифузії, яка є основою взаємозв'язаних процесів перерозподілу легуючих елементів, еволюції мікроструктури і заліковування пор. Було показано, що фізико-механічні характеристики синтезованого сплаву Ti-5553 відповідають рівню властивостей даного сплаву, отриманого традиційними методами термомеханічної обробки зливків та наступного відпалу, і є достатніми для практичного використання в тих випадках, коли сплав не піддають термічному зміцненню. В той же час, термічне зміцнення синтезованого

сплаву не дало бажаного результату через його надмірне окрихчення. Досягнуте в процесі синтезу співвідношення мікроструктурних параметрів (об'ємний вміст пор, їх форма і розміри, середній розмір бета-зерен та їх розподіл за розмірами) виявилось таким, що високоміцні стани (а саме вони є однією з найважливіших переваг сплавів даного класу, зокрема сплаву Ti-5553) реалізувати в статті [2] не вдалося. Відносна густина становила лише 97–97,5 %, що значно нижче, ніж густина раніше синтезованого цим же методом сплаву Ti-6Al-4V [3]. Спроба знизити об'ємний вміст пор використанням тривалих високотемпературних витримок виявилася невдалою, оскільки на заключних стадіях синтезу переважав процес коалесценції пор, практично без зменшення їх сумарного об'єму. До того ж, коалесценція пор знижувала їх гальмуючий вплив відносно переміщення границь зерен, що вело до утворення окремих аномально крупних зерен.

Безумовно, фактором, що ускладнює синтез сплаву Ti-5553, є високий масовий вміст легуючих елементів (18 %), які до того ж значно відрізняються за фізико-хімічними властивостями, в тому числі і за термодинамічними параметрами взаємодії з титаном. У статті [2] як легуючу компоненту використовували порошок комплексної лігатури системи Al–V–Mo–Cr, що відповідає складу сплаву Ti-5553. В той же час, відомо [3, 4], що всі етапи процесу синтезу та його кінцевий результат суттєво залежать від способу введення легуючих елементів, зокрема, від їх співвідношення в лігатурах.

### Постановка задачі

Мета даної статті – дослідити можливість покращення структури і механічних властивостей синтезованого сплаву Ti-5553 при використанні різних комбінацій легуючих порошків.

### Матеріали і методики дослідження

Як основа порошкових сумішей використовувався порошок гідриду титану  $TiH_2$  (3,5 % H, < 100 мкм). Для досягнення складу сплаву Ti-5553 легуючі елементи додавали до порошку основи у вигляді різних комбінацій лігатур, а також порошків чистих металів пропорційно даному хімічному складу (табл. 1). Вибір легуючих порошків, які наведено в таблиці, було проведено з таких міркувань.

Таблиця 1. Легуючі порошки та їх комбінації

№ варіанта легування	Хімічний масовий склад легуючих порошків, %	Обґрунтування
1	Al27,8-V27,8-Mo27,8-Cr16,6	Комплексна лігатура, апробована раніше, добре подрібнюється
2	Al50-V50 + Mo + Cr	Лігатура успішно зарекомендувала себе при синтезі сплаву Ti-6Al-4V
3	V50-Mo50 + Ti60-Al40 + Cr	Мінімізація ефекту Френкеля, алюміній зв'язаний титаном
4	V50-Mo50 + Al62,5-Cr37,5	Мінімізація ефекту Френкеля, алюміній зв'язаний хромом
5	V38,5-Mo38,5-Cr23+Ti60-Al40	Роздільне введення $\alpha$ - та $\beta$ -стабілізаторів

Як еталон використовували комплексну лігатуру Al27,8-V27,8-Mo27,8-Cr16,6 (варіант легування 1), яку було задіяно для синтезу сплаву Ti-5553 в статті [2], де експерименти з комплексною лігатурою проводили повторно, використовуючи оптимізовані раніше температурно-часові параметри синтезу. Робота з даною лігатурою технологічно проста, оскільки вона крихка і легко подрібнюється до потрібної дисперсності. Інша задача повторного проведення синтезу з використанням комплексної лігатури полягала в тому, щоб перевірити відтворюваність результатів, отриманих у [2], оскільки повна ідентичність вихідних матеріалів у реальних технологіях порошкової металургії навряд чи можлива.

Було задіяно лігатуру Al-V (варіант легування 2), яка добре зарекомендувала себе при синтезі сплаву Ti-6Al-4V [3], доповнену порошками чистих молібдену та хрому.

Однією з можливих причин підвищеної пористості синтезованого сплаву Ti-5553 є ефект Френкеля [5], тобто утворення пор у процесі дифузійного розчинення легуючих частинок у титановій матриці. Різниця парціальних коефіцієнтів дифузії елементів, що входять до складу сплаву, при гомогенізації гетерогенної порошкової суміші веде до накопичення надлишкових вакансій, які потім коагулюють у пори. Очевидно, ефект Френкеля може грати суттєву роль при синтезі такої багатокомпонентної системи, як сплав Ti-5553. Аналіз даних щодо дифузійної рухливості елементів, які входять до складу сплаву, показав, що найбільшу різницю в швидкості дифузії має пара титан-ванадій, оскільки атоми ванадію дифундують у титан приблизно на три порядки швидше, ніж атоми титану у ванадій [6]. Для мінімізації ефекту Френкеля було вирішено вводити ванадій у поєднанні з молібденом, атоми якого, навпаки, дифундують у титан на порядок повільніше, ніж зустрічні атоми титану в моліб-

ден (варіанти легування 3 і 4). Введення легкоплавкого алюмінію в чистому вигляді веде до формування крупних пор, які не заліковуються при наступних тривалих високотемпературних витримках [3], тому алюміній використовувався в даному випадку в поєднанні або з титаном (варіант 3), або з хромом (варіант 4). Застосовували також роздільне введення легуючих елементів (варіант 5), які стабілізують  $\alpha$ - та  $\beta$ -фази титану.

Усі лігатури виплавляли аргонно-дуговою плавкою та розмелювали в порошки тієї ж дисперсності, що і порошок основи. До тієї ж дисперсності подрібнювали порошок хрому. Порошок молібдену промислового виробництва мав дисперсність < 40 мкм.

Порошкові суміші пресували при кімнатній температурі і тиску 750 МПа у зразки розміром 10×10×70 мм, які потім спікали чотири години у вакуумній печі в однофазній області  $\beta$ -області при температурах 1250 і 1350 °C. Швидкість нагрівання становила 20 °C/хв. Як показано в статті [2], більш тривалі витримки не призводять до помітного підвищення густини. Передбачалося, що варіація температури нагрівання дасть змогу регулювати співвідношення між досягнутим ступенем хімічної гомогенності, мікроструктурними параметрами та характеристиками пористості. Враховуючи, що розпад  $\beta$ -фази в даному сплаві відбувається дуже повільно, після завершення синтезу охолодження проводилось за спеціальним режимом з витримкою при температурі 750 °C, що забезпечує формування  $\alpha$ + $\beta$ -мікроструктури, близької до рівноважної [2].

Густину синтезованих зразків визначали методом гідростатичного зважування, об'ємний процент пор додатково контролювали аналізом зображень поверхонь шліфів. Мікроструктуру сплавів досліджували за допомогою оптичної (Olympus IX-70) і растрової (JSM6700) електронної мікроскопії з використанням EDS-мікро-

аналізу для визначення локального хімічного складу. Механічні властивості синтезованих матеріалів на розтяг визначали на установці “Instron 3376” при кімнатній температурі на циліндричних зразках діаметром робочої частини 4 мм згідно зі стандартом ASTM E8-79a.

### Експериментальні результати

Процес синтезу сплаву Ti-5553 як результат складної трансформації стартових порошкових систем у масивний хімічно однорідний сплав детально описано в статті [2]. У табл. 2 наведено характеристики матеріалів, синтезованих із використанням різних варіантів легування.

Як видно з табл. 2, спосіб введення легуючих елементів має значний вплив на мікроструктуру, пористість і, як результат, механічні властивості сплаву. Наведемо деякі особливості синтезу для всіх варіантів легування.

При використанні комплексної лігатури Al-V-Mo-Cr (варіант 1) результати даної статті практично збігаються з результатами, отриманими в [2]. Кінцева пористість становила 2,6 і 2,3 % для температур 1250 і 1350 °С, відповідно. Як і в [2], домогтися зниження пористості хоча б до рівня 2 % не вдалося. Деяке зниження пористості при вищій температурі синтезу супро-

воджувалося ростом зерна, при цьому знову спостерігали відзначений у статті [2] аномальний ріст окремих зерен. Внутрішня структура зерен (рис. 1) була сформована переважно у вигляді невеликих колоній  $\alpha$ -пластин з прошарками  $\beta$ -фази; вона була однорідною по всьому об'єму вже при 1250 °С, що свідчить про завершення хімічної гомогенізації. В синтезованому при 1250 °С сплаві границі зерен окантовані тонким шаром  $\alpha$ -фази, тут же розташована більшість пор. Пори мали розмір кілька мікрометрів і форму, близьку до сферичної. Після синтезу при 1350 °С пори можна було спостерігати і всередині зерен, особливо тих, чий розмір помітно перевищував середній. Механічні властивості сплаву, синтезованого при 1250 і 1350 °С, практично не відрізнялися, незважаючи на суттєву різницю в розмірі зерен.

Особливістю варіанта 2 введення легуючих елементів була суттєва різниця результатів, досягнутих синтезом при 1250 і 1350 °С. При більш високій температурі досягнуто найнижче серед усіх досліджених варіантів значення залишкової пористості, значно менший, ніж при комплексному легуванні, розмір зерна, однорідна пластинчаста  $\alpha+\beta$ -структура всередині зерен, аналогічна описаній вище, і найкраще співвідношення міцності і пластичності. В той же час,

Таблиця 2. Властивості сплаву Ti-5553, синтезованого з використанням різних варіантів легування

№ варіанта легування	Легуючі порошки	Температура синтезу, °С	Пористість, %	Розмір зерен, мкм	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\sigma_b$ , МПа	$\delta$ , %	$\psi$ , %
1	Комплексна лігатура Al-V-Mo-Cr	1350	2,3	129	933	1031	11,3	14,94
		1250	2,6	75	965	1066	10,1	16,9
2	Лігатура Al-V + Mo + Cr	1350	2	102	1024	1110	10,9	13,7
		1250	2,4	87	1029	1108	6,0	8,2
3	Лігатури V-Mo + Ti-Al + Cr	1350	3,7	Не виміряно	966	1052	2,5	5,5
		1250	5,4	“	795	9158	0,7	3,5
4	Лігатури V-Mo + Al-Cr	1350	3,5	“	961	1052	2,5	3,9
		1250	4,8	“	898	989	2,6	4,1
5	Лігатури V-Mo-Cr + Ti-Al	1350	3	160	1006	1105	2,7	5,9
		1250	4,8	Не виміряно	897	983	3,6	5,6

Примітка. Не виміряно — середній розмір зерна не вимірювали у зв'язку з хімічною і мікроструктурною неоднорідністю.

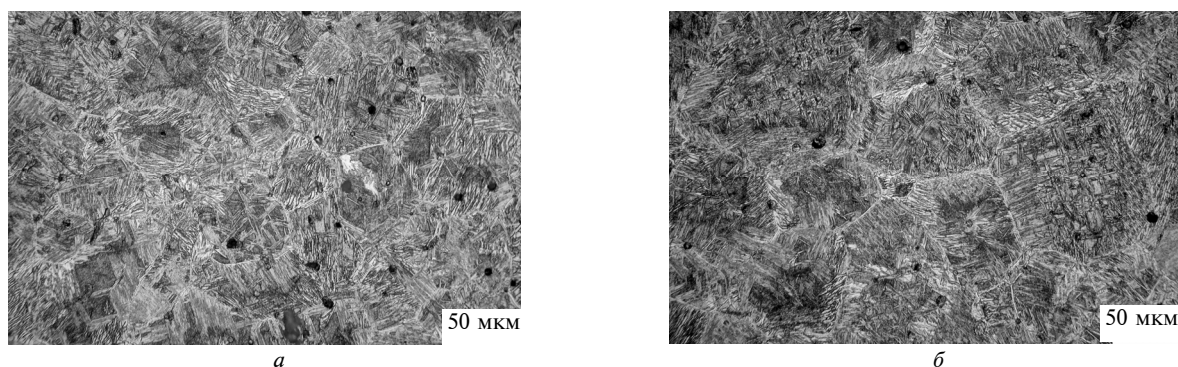


Рис. 1. Характерна мікроструктура гомогенного сплаву, синтезованого при 1250 °С (а) і 1350 °С (б); варіант легування 1 (комплексна лігатура Al-V-Mo-Cr)

пластичні характеристики сплаву, синтезованого при 1250 °С, виявилися значно нижчими, що пов'язано з незавершеними процесами хімічної гомогенізації і сфероїдизації пор. Про більш повільну гомогенізацію при використанні даної комбінації легуючих частинок свідчить порівняння мікроструктур, що відповідають тій самій проміжній стадії синтезу (1250 °С, 2 год) для варіантів легування 1 і 2 (рис. 2). Вища міцність сплаву, легованого за варіантом 2, пояснюється підвищеним вмістом кисню (0,19 %), внесеного при підготовці вихідних шихтових матеріалів. Подрібнення лігатури Al-V і, особ-

ливо, хрому при розмелюванні потребувало значно більшого часу порівняно з комплексною лігатурою.

Очікуваного покращення структури і властивостей синтезованого сплаву завдяки мінімізації ефекту Френкеля при варіанті легування 3 не спостерігали. Частинки лігатури V50-Mo50 не розчинялися повністю навіть при чотиригодинній витримці при 1350 °С. На рис. 3, а чітко видно мікроструктурну неоднорідність, яка виникла внаслідок існування градієнта концентрації легуючих елементів. Світлі зони в місцях, що відповідають вихідним частинкам лігатури,

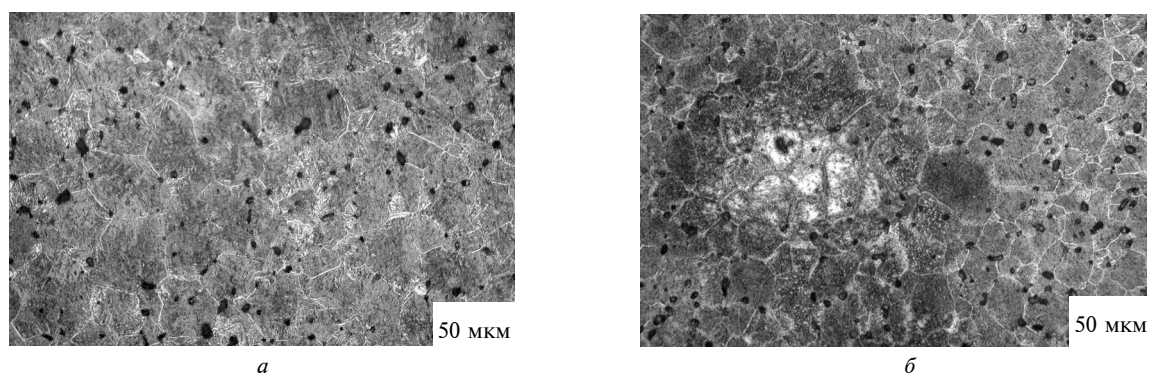


Рис. 2. Мікроструктура сплаву після витримки при 1250 °С протягом двох годин: варіанти легування 1 (а) і 2 (б)

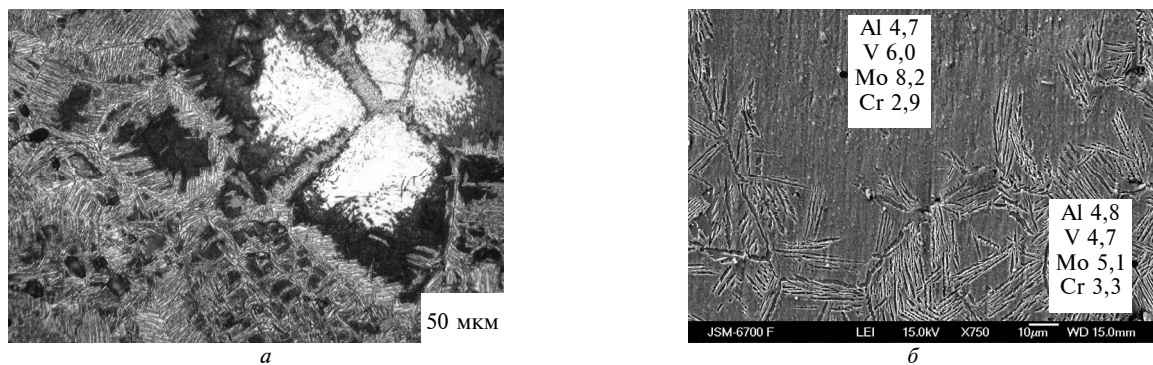


Рис. 3. Типові мікроструктурні неоднорідності при варіанті легування 3 після чотирьох годин витримки при 1350 °С: а – оптична мікроскопія; б – скануюча електронна мікроскопія з результатами локального EDS-аналізу

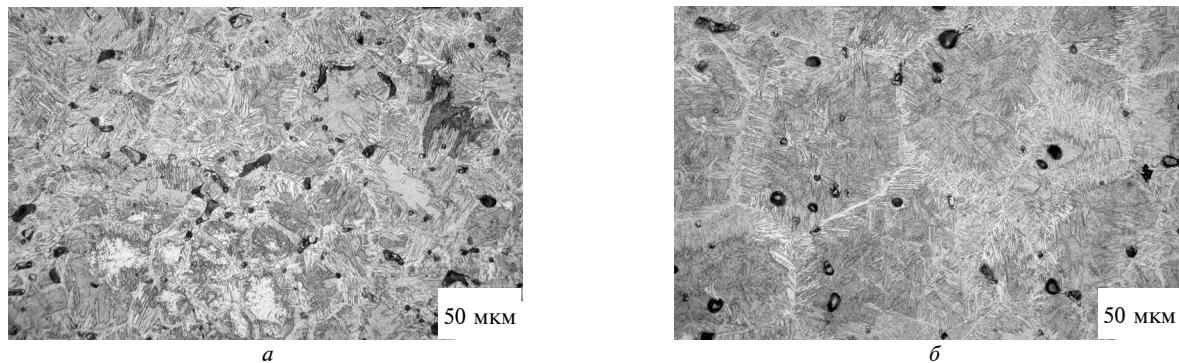


Рис. 4. Мікроструктура сплаву, синтезованого при 1250 °C (а) і 1350 °C (б) при варіанті легування 5

є неперетвореною при охолодженні  $\beta$ -фазою, в якій сумарний вміст ванадію і молібдену за даними локального аналізу (рис. 3, б) все ще істотно вищий від середнього. Слід зазначити, що саме молібден і ванадій створюють концентраційну і, відповідно, мікроструктурну неоднорідність, оскільки концентрація інших легуючих елементів (алюмінію і хрому) практично вирівнюється по всьому об'єму. Характерно, що незавершеність процесів дифузійного перерозподілу між матрицею і легуючими частинками призводить до підвищеного вмісту пор, а також до незавершеності еволюції мікроструктури, в якій не завжди вдається розрізнити елементи зеренної структури. Природно, що руйнування такого матеріалу при механічних випробуваннях має місце або ще на стадії пружної, або на початкових стадіях пластичної деформації.

Варіант легування 4 відрізнявся від попереднього тільки способом введення алюмінію і хрому. Проте, як було показано вище, ці елементи рівномірно розподілялись по об'єму матриці і не мали помітного впливу на мікроструктуру. В той же час, градієнт концентрацій молібдену і ванадію та відповідна структурна неоднорідність, а також значна пористість, аналогічні зображенням на рис. 3, залишилися практично незмінними. Тому зрозуміло, що і механічні характеристики лишилися на тому ж, неприйнятно низькому, рівні.

Роздільне введення легуючих елементів, що стабілізують  $\alpha$ - і  $\beta$ -фази (варіант 5), не дало можливості досягти мікроструктурної гомогенності при 1250 °C (рис. 4, а). Це пояснюється формуванням достатньо стабільного двофазного стану за рахунок утворення  $\alpha$ - і  $\beta$ -фаз навколо відповідних легуючих частинок. Подібний випадок описано в [7] на прикладі синтезу сплаву Ti-5Al-2,5Fe. Матеріал, синтезований при 1350 °C, структурно однорідний, проте для

нього характерна незвичайно крупнозерниста порівняно з іншими дослідженими варіантами легування мікроструктура при збереженні достатньо високого об'ємного вмісту пор. Як правило, прискорений ріст  $\beta$ -зерен відповідає певній стадії заліковування пор і їх коалесценції [2, 5]. Тому можна констатувати, що в даному випадку відрив границь від переміщень пор, що їх стримують, має місце ще на тій стадії, коли процес заліковування пор далекий від завершення. Іншою мікроструктурною особливістю цього матеріалу є формування на границях зерен не тільки шару приграничної  $\alpha$ -фази, але і обідків з укрупнених  $\alpha$ -пластин, які поєднані в колонії (рис. 4, б), в той час як у внутрішньому об'ємі зерен спостерігали більш дисперсні виділення  $\alpha$ -фази. Природно, що відзначені мікроструктурні особливості не сприяють досягненню задовільного співвідношення міцності і пластичності.

## Висновки

Основний результат даної статті полягає в тому, що зміна способу введення легуючих елементів не може принципово покращити структуру і властивості синтезованого сплаву порівняно з найбільш простим технологічним варіантом використання комплексної лігатури. Більше того, варіанти легування 3–5 не тільки не покращують, але й помітно погіршують механічні властивості, особливо пластичність, і тому не можуть бути рекомендовані для практичного використання. Тільки варіант 2 (комбінація лігатури Al50-V50 і порошоків молібдену та хрому) дає змогу синтезувати сплав з дещо покращеною комбінацією міцності та пластичності, але лише в тому випадку, коли синтез проходить при 1350 °C. Проте, як вже відзначалось, високотемпературний синтез асоціюється з аномальним ростом окремих зерен, а

значить, різко знижує властивості сплаву в термозміщеному стані [2]. До того ж, підвищена міцність такого сплаву пов'язана не із структурними особливостями, а з підвищеним вмістом кисню, який вноситься початковими порошковими компонентами. Тому перевагу все-таки належить віддати варіанту комплексної лігатури, яка, крім зазначених технологічних переваг, дає можливість синтезувати сплав із задовільними механічними властивостями не

лише при 1350 °С, але і при більш низьких температурах. Це має перевагу не тільки з погляду на економічність процесу, але і підвищує можливість реалізації термозміщених станів. Задача оптимізації процесу синтезу сплаву на основі використання комплексної лігатури, яка дала б змогу покращити співвідношення між основними параметрами, що визначають комплекс механічних властивостей синтезованого сплаву, залишається, проте, актуальною.

О.М. Ивасишин, Д.Г. Саввакин, М.В. Матвийчук,  
А.Г. Моляр

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ЛЕГИРОВАНИЯ НА МИКРОСТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СПЛАВА Ti-5Al-5V-5Mo-3Cr, СИНТЕЗИРОВАННОГО МЕТОДОМ СМЕСЕЙ ПОРОШКОВЫХ КОМПОНЕНТОВ

Проведен сравнительный анализ характеристик сплава Ti-5Al-5V-5Mo-3Cr, синтезированного методом смесей порошковых компонентов на основе гидрированного титана с различными комбинациями легирующих порошков. Оптимальными вариантами легирования являются комплексная лигатура Al-V-Mo-Cr и комбинация легирующих порошков Al-V + Mo + Cr, позволяющие наиболее быстро достичь химической и микроструктурной однородности сплава при относительной плотности до 98 %. Проанализированы механические свойства синтезированного сплава Ti-5Al-5V-5Mo-3Cr и параметры, их определяющие. Достигнут комплекс свойств, достаточный для практического применения данных материалов.

O.M. Ivasishin, D.G. Savvakín, M.V. Matviychuk,  
O.G. Molyar

THE INFLUENCE OF ALLOYING APPROACH ON THE MICROSTRUCTURE AND PROPERTIES OF Ti-5Al-5V-5Mo-3Cr ALLOY SYNTHESIZED WITH BLENDED ELEMENTAL POWDER METALLURGY

Utilizing blends based on hydrogenated titanium powder with various alloying powders, we synthesize Ti-5Al-5V-5Mo-3Cr alloy. Moreover, we argue for the fact that the complex Al-V-Mo-Cr master alloy and the combination of Al-V master alloy with Mo and Cr are the best types of alloying powders since they allow reaching chemical and microstructure homogeneity as well as relative density up to 98 %. We further analyze the parameters affecting mechanical properties of synthesized alloy and obtain mechanical properties sufficient for practice application of synthesized alloy.

1. Boyer R., Slattery K. et al. Recent titanium developments and applications in the aerospace industry // Proc. of 11<sup>th</sup> World Conference on Titanium Ti-2007. – Kyoto, Japan: Japan Institute of Metals, 2007. – P. 1255–1262.
2. Ивасишин О.М., Саввакин Д.Г., Матвийчук М.В., Бондарчук В.И. Синтез титанового сплава Ti-5Al-5V-5Mo-3Cr методом порошковой металлургии // Металлофизика и новейшие технологии. – 2009. – 31, № 8. – С 21–29.
3. Ивасишин О.М., Саввакин Д.Г., Бондарева К.А., Моксон В.С., Дузь В.А. Производство титановых сплавов и деталей экономичным методом порошковой металлургии для широкомасштабного промышленного применения // Наука та інновації. – 2005. – № 2. – С. 45–57.
4. Ivasishin O.M., Eylon D., Bondarchuk V.I., Savvakín D.G. Diffusion during Powder Metallurgy Synthesis of Titanium Alloys // Defect and Diffusion Forum. – 2008. – 277. – P. 177–185.
5. Гегузин Я.Е. Физика спекания. – М.: Наука, 1967. – 360 с.
6. Цвиккер У. Титан и его сплавы. – М.: Металлургия, 1979. – 320 с.
7. Ивасишин О.М., Саввакин Д.Г., Бондарева К.А. и др. Синтез сплавов Ti-Fe и Ti-Al-Fe из элементарных порошковых смесей // Металлофизика и новейшие технологии. – 2004. – 26, № 7. – С. 963–980.

Рекомендована Радою  
інженерно-фізичного факультету  
НТУУ "КПІ"

Надійшла до редакції  
13 травня 2009 року